(مقالهٔ پژوهشی)

پیوندزنی سطح یک نوع الیاف نایلونی با استفاده از مخلوط دو مونومر اکریلیک و بهینه‌سازی پارامترهای مربوطه توسط یک نرم‌افزار متداول طراحی آزمایش*

محمد خسروی[۱] سعید استاد موحد[۲]

چکیده زیست رسوب‌گذاری دریایی به تجمعی از انواع ارگانیسم‌ها برسازه‌های فرورفته در آب دریا گفته می‌شود. این پدیده اثرات مخربی بر سازه‌های شناور در آب مانند کشتی‌ها، قفس‌های پرورش ماهی و غیره دارد. به‌منظور کاهش رسوب‌گذاری زیستی بر روی الیاف یک نوع نایلون، مخلوط دو مونومر اکریلیک، ۲ - هیدروکسی اتیل متاکریلات و متیل آکریلات به روش پیش‌تابش و در شرایط مختلف بر روی الیاف فوق پیوند زده شد. سپس پارامترهای درصد پیوندزنی و درصد هومو-کو پلیمر با تغییر متغیرهای عملیاتی مانند دمای واکنش (۹۰-۶۰ ℃)، زمان واکنش (۴-۱ h)، زمان پیش‌تابش (۴۰-۱۰ min) و غلظت آغازگر (۹-۳%) اندازه‌گیری شده و با مقادیر محاسبه شده توسط یک نرم‌افزار متداول طراحی آزمایش (Design-expert®) مقایسه گردیده و نتایج مورد بحث قرار گرفتند. جهت بهینه‌سازی نتایج توسط نرم‌افزار و بررسی اثر متقابل متغیرهای فوق جهت پیش‌بینی پارامترهای مذکور، از روش پاسخ سطح و طراحی نقاط مرکزی با استفاده از ٤ متغیر و ۲ سطح پاسخ استفاده شد. افزایش زمان تابش و غلظت آغازگر باعث افزایش درصد پیوندزنی به دلیل افزایش مراکز فعّال بر سطح الیاف شدند. به کمک تحلیل جدول آنالیز واریانس و مقدار متغیر p-valuee با بازه اطمینان ۰/۰۵، پارامترهای مهم در مدل به ترتیب اهمّیّت، دمای واکنش، زمان واکنش، زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر تشخیص داده شدند. همچنین صحت آماری نتایج به‌دست‌آمده به کمک مقادیر متغیرهای آماری مانند ضریب مشخصه‌سازی (۹٦٪)، ضریب مشخص‌سازی تنظیم شده (۹۳٪) و تناسب دقّت (۳۰/۳۰۲) مورد تأیید قرار گرفتند. در شرایط بهینه معرفی شده توسط نرم‌افزار، مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل پیشنهادی نرم‌افزار عبارت بودند از درصد پیوندزنی، ۳۸/۵۹ و هومووکوپلیمر ٤۳/٤۲ در صد که با مقادیر تجربی به ترتیب ۳۷/۸۹ و ٤۲/۹۸ درصد تطابق مناسبی داشتند. همچنین دو معادله جهت پیش‌بینی مقادیر پارامترها با تغییر متغیرهای مورد مطالعه توسط نرم‌افزار ارائه گردیدند.

واژه‌های کلیدی الیاف نایلون؛ ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات؛ متیل آکریلات؛ درصد پیوندزنی؛ طراحی آزمایش.

The Grafting of a Nylon Fiber Surface by a Mixture of Two Acrylic Monomers and the Evaluation of Optimum Values by using a Traditional Design of Experiment Software

M. Khosravi S. Ostad Movahed

Abstract *Bio-fouling as a worldwide marine industries concern is the accumulation of micro and macro-organisms on the submersed surfaces in the sea water. It has destructive effects on the sunk parts of the ships, fish cages and all other marine submersed structures. To reduce bio-fouling on the nylon fibers a dual mix of 2-Hydroxy ethyl methacrylate (HEMA) and methyl acrylate (MA) was grafted on the fiber surface using a pre-irradiation technique in different conditions. Subsequently, degree of grafting and homo and or co-polymer % of the aforementioned monomers at different operative parameters including reaction temperatures (60-90℃), and times (1-4h), pre-irradiation time (10-40min) and also initiator concentration (3-9 wt%) were measured and the results were compared and discussed with those calculated values by a traditional design of experiment software (Design expert®). The optimum grafting conditions and the interaction between above mentioned parameters were evaluated by the software using four variables and two surface responses with central point design method. It found that increasing pre-irradiation time and also initiator concentration improved the grafting % of the monomers on the fiber surface. The reason referred to increasing the active sites on the fiber surface after pre-irradiation. With the aid of variance analysis and considering p-values variable with 0.05 confidence interval, it revealed that the important parameters lied down in the order of reaction temperature, reaction time, pre-irradiation time and initiator concentration. Also, the results were confirmed statistically by the characteristic coefficient, adjustment coefficient and fit precision of 96%, 93% and 30.302, respectively. The real values for degree of grafting and also homo and co-polymer percent were 37.89% and 42.98% respectively. They were in conformity with predicted values by mathematical model with the values of 38.59 and 43.42%. Also, two equations were proposed by the software for calculation of the aforementioned parameters with studied operative parameters.*

Key Word Nylon Fibers, 2-Hydroxy Ethyl Methacrylate, Methyl Acrylate, Grafting percent (%), Design of Experiment

★تاریخ دریافت مقاله ۹۸/۸/۲۳ و تاریخ پذیرش آن ۹۹/۱/۲ می‌باشد. **DOI:** 10.22067/fum-mech.v31i1.84217

(۱) دانشجوی کارشناسی ارشد، گروه شیمی، زیر گروه پلیمر، دانشکدهٔ علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد

(۲) نویسندهٔ مسئول: دانشیار، گروه شیمی، زیر گروه پلیمر، دانشکدهٔ علوم پایه، دانشگاه فردوسی مشهد. s-ostad@um.ac.ir

مقدّمه

زیست رسوب‌گذاری دریایی به‌عنوان تجمع میکروارگانیسم‌ها و ماکرو ارگانیسم‌های دریایی بر سطوح ساخته دست بشر تعریف می‌شود [1-3] این پدیده اثرات زیان‌باری بر سطوح کشتی‌ها، اسکله‌ها، قفس‌های پرورش ماهی غوطه‌ور در آب و دیگر سازه‌های فرورفته در محیط‌های دریایی دارد و سالانه هزینهٔ گزافی را بر صنعت حمل‌ونقل تحمیل می‌نماید [4]. در مورد کشتی‌ها، زیست رسوب‌گذاری دریایی سبب مقاومت اصطکاکی بالا در حین حرکت سازه شده که افزایش تا بیش از ٤٠٪ مصرف سوخت را به دنبال دارد. به‌منظور جلوگیری از ته‌نشینی ارگانیسم‌های فوق روش‌های گوناگونی پیشنهاد شده‌اند. در روش‌های ابتدایی سطح شناور در آب با قیر، واکس، فلزات سنگین (سرب) یا پوشش های سمی مبتنی بر آرسنیک پوشانده می‌شدند [5]. در اواسط دههٔ ١٩٦٠، رنگ‌های ضد رسوب‌گذار خود تمیز شونده حاوی تری بوتیل قلع (TBT) برای اوّلین بار با هزینهٔ کم مورد استفاده قرار گرفتند [6,7]. مادهٔ مذکور به‌عنوان یک زیست‌کش در برابر طیف گسترده‌ای از ارگانیسم‌ها عمل کرده و به طور مؤثری مانع از رسوب گذاری بر بدنهٔ کشتی تا بیش از ۵ سال می‌شود. بااین‌وجود، بعد از دههٔ ۱۹۷۰ اثرات نامطلوب آن بر روی سایر آبزیان غیر هدف همچون انواع صدف‌ها مشاهده گردید. این اثرات باعث ممنوعیت استفاده از پوشش‌های حاوی تری بوتیل قلع گردید [8,9].

در سال‌های اخیر از انواع پلیمرهای عامل‌دار جهت اتصال فیزیکی و یا شیمیایی (پیوندزنی پلیمر به سطح) به‌عنوان یک روش جایگزین و بی‌خطر جهت کاهش رسوب‌گذاری ارگانیسم‌های زیستی بر روی سطوح مختلف استفاده شده‌اند [10-46]. پلیمرهای مذکور از طریق سه مکانیسم جلوگیری از نزدیک شدن رسوبات به سطح (ایجاد یک لایه ابی مابین پلیمر و رسوب مانند هیدروژل‌ها)، لیز نمودن سطح جهت کاهش چسبندگی رسوبات به سطح و تخریب رسوبات (خاصیّت ضد میکروبی) عمل نموده و زیست رسوب‌گذاری را کاهش می‌دهند.

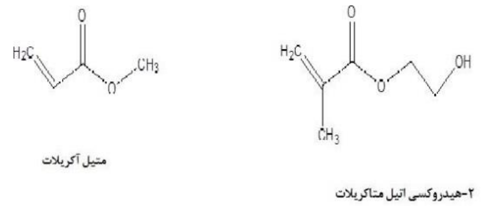
نتایج یک مطالعه که اخیراً منتشر گردیده است [47] نشان می‌دهد که دو مونومر ٢-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و متیل اکریلات (MA) هنگامی‌که بر روی سطح الیاف نایلونی پیوند زده می‌شود، خواص ضد رسوبی مناسبی به سطح الیاف می‌دهد؛ بنابراین پیش‌بینی می‌شود که ترکیب این دو مونومر این خواص را به‌طور چشمگیرتری بهبود بخشد.

در این تحقیق به‌منظور کاهش رسوب‌گذاری زیستی بر روی الیاف یک نوع نایلون، مخلوط دو مونومر اکریلیک، ٢ - هیدروکسی اتیل متاکریلات و متیل آکریلات به روش پیش‌تابش و در شرایط مختلف بر روی الیاف فوق پیوند زده شد. سپس پارامترهای درصد پیوندزنی و مقدار هوموپلیمر با تغییر متغیرهای عملیاتی مانند دمای واکنش، زمان واکنش، زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر اندازه‌گیری شده و با مقادیر محاسبه‌شده توسط یک نرم‌افزار متداول طراحی آزمایش (Design-expert®) مقایسه گردیده و نتایج مورد بحث قرار گرفتند. جهت بهینه‌سازی نتایج توسط نرم‌افزار و بررسی اثر متقابل متغیرهای فوق جهت پیش‌بینی پارامترهای مذکور، از روش سطح پاسخ و طراحی نقاط مرکزی با استفاده از ٤ متغیر و ٢ سطح پاسخ استفاده شد. همچنین معادلاتی جهت پیش‌بینی درصد پیوندزنی مونومرها و مقدار هوموپلیمر بر مبنای متغیرهای مورد مطالعه، پیشنهاد گردید.

بخش تجربی

مواد. الیاف نایلون ٦ از نوع نخ‌های کاملاً آرایش یافته (FDY) ٢١٠ دنیر و ٣٤ رشته‌ای از شرکت الیاف ایران تهیه شد. دترجنت غیر یونی زردرنگ ایرامید CD با ٨٤٪ ماده‌ی شیمیایی کوکونات فتی اسید دی‌اتانول آمید

توسط شرکت پدیده شیمی جم اهدا شد. سدیم کربنات، دی کلرو متان، کلسیم هیدرید، متانول، بنزوفنون (BP) به‌عنوان آغازگر نوری و پاراتولوئن سولفونیک اسید تک‌آبه (PTSA) به‌عنوان بازدارندهٔ هوموپلیمریزاسیون از شرکت مرک آلمان تهیّه شدند. دو مونومر ۲-هیدروکسی اتیل متاکریلات (HEMA) و متیل اکریلات (MA) (شکل ۱) از شرکت ریدل تهیّه شدند.



شکل «۱»: ساختار شیمیایی مونومرهای استفاده‌شده

روش آزمون. نمونه‌های الیاف در سایزهای ۱۰cm بریده شده و مقدار ۱۰ gr از الیاف جدا شده و در محلول آبی حاوی۵۰۰ ml آب مقطر، ۱gr دترجنت غیر یونی ایرامید CD و ۱gr سدیم کربنات قرار گرفتند. این محلول آبی به مدّت ۳۰۰min در دمای ۷۰°C قرار داده شدند. در مرحلهٔ بعد الیاف از محلول بیرون آورده شدند و پس از شستشو با آب مقطر در دمای ۵۰°C به مدّت یک شبانه‌روز در اون خشک شده و سپس جهت پیوند زنی مونومرها مورد استفاده قرار گرفتند. جهت پیوند زدن مونومرها، یک محلول واکنش حاوی ۳۲cc دی کلرومتان، ۸cc متانول و مقدار مشخصی آغازگر نوری (بنزوفنون) به مدّت ۱h توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس تعدادی الیاف به جرم تقریبی ۱/۸٤ gr به محلول فوق اضافه گردیده و پس از ۲٤h ادامه هم زدن، الیاف از محلول خارج شده و تحت تابش اشعهٔ ماورا بنفش در زمان‌های مشخص قرار گرفتند. سپس الیاف پیش‌تابش داده شده به یک بالن سه‌دهانه حاوی ۵۰ cc آب دیونیزه ۰/۲٤۳ gr گرم بازدارنده پاراتولوئن سولفونیک اسید به‌عنوان بازدارنده هوموپلیمریزاسیون و مخلوط ۱cc، ۲- هیدروکسی اتیل متاکریلات و ۲cc متیل آکریلات، اضافه گردیده و به مدّت زمان و دمای مشخص جهت عمل پیوند زنی قرار داده شدند. پس از اتمام واکنش، الیاف با مقدار مشخصی آب دیونیزه داغ به‌منظور حذف مونومرها و آغازگر واکنش نکرده تحت فشار خلأ شسته وخشک شدند.

مونومرهای موجود در ظرف واکنش سه انتخاب جهت واکنش دارند:

الف) پیوند بر روی سطح الیاف

ب) پلیمره شدن هریک به‌تنهایی و ایجاد هوموپلیمر

ج) کوپلیمره شدن با یکدیگر

برای اندازه گیری مورد الف از فاکتور "درصد پیوندزنی" و برای اندازه‌گیری مجموع موارد ب و ج از فاکتور "درصد هموپلیمر+درصدکوپلیمر" استفاده می‌شود.

به‌منظور محاسبهٔ درصد پیوندزنی و درصد هموپلیمر+درصدکوپلیمر به ترتیب از روابط (۱ و ۲) استفاده شدند [48]:

g_1=وزن نمونه قبل پیوند

Degree of grafting (%) = $(g_2-g_1)/g_1$ ×100 (۱)

g_2 =وزن نمونه بعد از پیوند، استخراج و خشک نمودن

Degree of homo and co-polymer (٪) =H/g_m ×100 (۲)

H=وزن هموپلمر +وزن کوپلیمر

g_m=وزن مونومر استفاده شده در واکنش

نتایج و بحث

نرم‌افزار طراحی آزمایش، ® Design-expert یک نرم افزار آماری بوده که اوّلین نسخه آن در سال ۱۹۸۸ جهت طراحی آزمایش مورد استفاده قرار گرفته است [49]. این نرم‌افزار با کمک آنالیز واریانس مقادیر بهینهٔ

پارامترهـای عملیـاتی بـرای یـک فرآینـد را محاسـبه می‌نماید. از قابلیّت‌های کلیدی نـرم‌افـزار مـی‌تـوان بـه تولید ابزار سه‌بعدی، امکان خلق طراحی‌هـای دوبعـدی و حل عددی معادلات اشاره نمود. نرم‌افـزار مـذکور از روش سطح پاسخ (RSM) بـرای مـدل‌سـازی و آنـالیز مسائل استفاده می‌کند. این روش اثـر چنـدین متغیـر را بر روی یک یا چند پاسخ بررسـی کـرده و در نهایـت مقادیر بهینه پاسخ را ارائه می‌نماید [50].

در این روش بر حسب نیاز از دو مدل درجـهٔ اوّل (پاسخ، تـابع خطـی از متغیرهـای مسـتقل، رابطـهٔ ۳) و درجهٔ دوم (رابطهٔ ٤) می‌توان استفاده کرد [51]:

$$y = \beta_0+\beta_1 x_1+\beta_2 x_2 + \beta_k x_k+ \varepsilon \qquad (۳)$$

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^{k} \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^{k} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{k} \beta_{ii} x_i^2 + \varepsilon \qquad (٤)$$

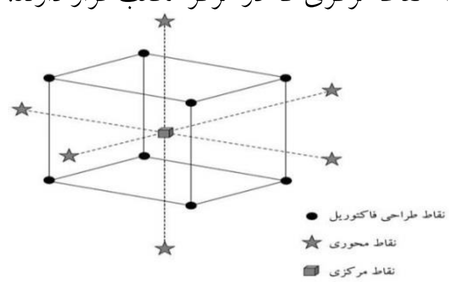
که در روابط بـالا،y معـرف پاسـخ آزمـایش، x معـرِّف متغیرهای مسـتقل آزمـایش، β ضـریب رگرسـیون و ε مربوط به خطای مدل می‌باشند. یکـی از مناسـب‌تـرین روش‌هـای سـطح پاسـخ اسـتفاده از طراحـی ترکیبـی مرکزی (*CCD*) است [52].

در این روش طراحی، از سه دسته از نقاط اسـتفاده می‌شود (شکل ۲):

۱- نقاط مـرتبط بـا طراحـی فاکتوریـل کـه در دو سطح در گوشه‌های مکعب قرار دارند؛

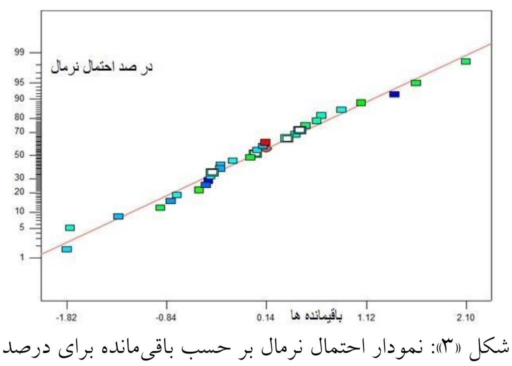
۲- نقاط محوری که در خارج از محدوده متغیرها قرار دارند؛

۳- نقاط مرکزی که در مرکز مکعب قرار دارند.

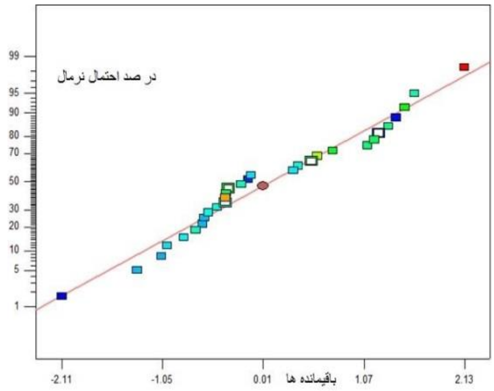


شکل «۲»: موقعیت نقاط در روش CCD با سه متغیر

در روش یادشده محـل نقـاط محـوری بـه کمـک پارامتری به نام α تعیین می‌شود. در روش سطح پاسخ، معمولاً فرض بر این است که اثرات متقابـل ۲ بـه بـالا صرف نظر گردد. در این تحقیق نیز از اثـرات متقابـل ۲ به بالا صرف نظر شده است. همچنین مقدار α برابر بـا ۲ در نظـر گرفتـه شـده اسـت. در ایـن مطالعـه تعـداد آمایش‌های روش CCD برای ٤ متغیـر دمـای واکـنش، زمان واکنش، زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر برابر بـا ۳۰ بوده که بـه کمـک نـرم‌افـزار بـه‌صـورت تصـادفی طراحی شدند. ١٦ آزمایش مربوط به طراحی فاکتوریل، ۸ آزمایش مربوط به نقـاط محـوری و ٦ آزمـایش نیـز مربوط به نقاط مرکزی بودند. وجـود نقـاط مرکـزی در روش سطح پاسخ انحنای مربوط به سیستم را بهتر مدل می‌کند [51]. همچنین وجود این نقاط خطای ناشـی از تکرار را تخمین می‌زند. جدول (۱) محدودهٔ متغیرهـای ورودی مـورد اسـتفاده در روش سـطح پاسخ رانشـان می‌دهد. جدول (۲) مقـادیر متغیرهـا در آزمـایش‌هـا و نتایج تجربی به‌دسـت‌آمـده بـرای درصـد پیونـدزنی و همچنین (همو+ کوپلیمر) را نشان می‌دهد. شـکل‌هـای (۳ و ٤) به ترتیـب نمـودار احتمـال نرمـال بـر حسـب باقی‌مانده درصد پیوندزنی و درصد همو-کـو پلیمـر را نشان می‌دهند. همان‌طور که از شکل مشاهده مـی‌شـود نقاط به‌طور مناسبی در امتداد یک خط راست بوده و از یک توزیع نرمال پیروی می‌کنند.



شکل «۳»: نمودار احتمال نرمال بر حسب باقی‌مانده برای درصد پیوندزنی.



شکل «٤»: نمودار احتمال نرمال بر حسب باقی‌مانده برای درصد همو-کو پلیمر.

یکی از منابع مهمی که در طراحی آزمایش به آزمایشگرها کمک کرده و اطلاعات بسیار زیادی در اختیار آن‌ها قرار می‌دهد، جدول مرسوم به آنالیز واریانس است. در این جدول، پارامتر "ارزش-P" به‌عنوان ابزاری مفید جهت ارزیابی درجۀ اهمّیّت هر منبع (متغیر و یا ترکیبی از متغیرها) مورد استفاده قرار می‌گیرد [53]. مقادیر p-value کمتر از ۰/۰۵ و بزرگ‌تر از ۰/۱۰۰ به ترتیب نشانه تأثیرگذار بودن و بی‌اهمّیّت بودن منبع در مدل پیشنهادی می‌باشند. جدول‌های (۳ و ٤) به ترتیب آنالیز واریانس برای درصد پیوندزنی بر روی الیاف نایلونی و درصد همو-کو پلیمر مخلوط مونومرهای مورد مطالعه را نشان می‌دهند. همان‌طور که از جدول (۳) فوق مشاهده می‌شود، مدل پیش‌بینی می‌کند که اثر دو متغیر زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر تأثیر بیشتری بر روی درصد پیوند زنی نسبت به دو متغیر دیگر، دما و زمان واکنش دارند. همچنین تأثیر متقابل و ترکیبی متغیرهای فوق (به‌جز ترکیب دمای واکنش و غلظت آغازگر) دارای اهمّیّت بالایی در پیش‌بینی درصد پیوندزنی از خود نشان می‌دهند. جدول فوق نشان می‌دهد که توان دو متغیرهای دما و زمان واکنش بر خلاف دو متغیر دیگر بر روی پارامتر فوق مؤثر می‌باشند.

همچنین جدول (٤) نشان می‌دهد که متغیرهای دما و زمان واکنش به همراه غلظت آغازگر اثر بیشتری بر روی تشکیل همو و یا کوپلیمر حاصل از دو مونومر مورد مطالعه دارند. مدل پیش‌بینی می‌کند که زمان پیش‌تابش بر روی پارامتر مذکور دارای اهمّیّت کمتری است. علاوه بر این جدول (٤) نشان می‌دهد که تأثیر متقابل و ترکیبی متغیرهای دمای واکنش- غلظت آغازگر و دمای واکنش - زمان پیش‌تابش دارای اهمّیّت کمتری جهت تولید همو-کو پلیمر می‌باشند.

بااین‌حال برای رعایت سلسله‌مراتب مدل، کلیه منابع، چه مؤثر و یا با تأثیر کمتر باید در مدل آورده شوند [53]. رعایت سلسله‌مراتب مدل، ارتباط مابین متغیرها را برقرار می‌کند. به همین دلیل مدل‌های بررسی شده‌ای که بدون رعایت سلسله‌مراتب استخراج می‌شوند، مدل‌های نادرستی هستند. بااین‌حال اثرات غیر مهم را می‌توان حذف کرده و مدل توسعه‌یافته دیگری به دست آورد.

جدول «۱»: محدودۀ متغیرهای ورودی مورد استفاده درروش سطح پاسخ

متغیرها	واحد	کد	سطح پایین (-)	سطح بالا (+)	دامنه تغییرات
دمای واکنش	سانتی‌گراد	A	٦۰	۹۰	۷۵
زمان واکنش	ساعت h	B	۱	٤	۲/۵
زمان پیش‌تابش	دقیقه min	C	۱۰	٤۰	۲۵
غلظت آغازگر	wt%	D	۳	۹	٦

همچنین شاخص‌های آماری ضریب مشخص‌سازی و ضریب مشخص‌سازی تنظیم شده به ترتیب ۰.۹٦ و ۰.۹۳ از آنالیز واریانس به دست آمدند که با توجّه به نزدیک بودن به یکدیگر و همچنین به عدد ۱، مطلوب ارزیابی می‌گردند.

جدول «٢»: مقادیر متغیرها در آزمایش‌ها و نتایج تجربی به‌دست‌آمده

شماره آزمایش	A	B	C	D	درصد درصد پیوندزنی wt%	درصد (هومو+کوپلیمر)wt%
١	٦٠	١	١٠	٩	٨/٥٧	٣٦/٦٣
٢	٧٥	١	٢٥	٦	١٠/١٢	٤٢/٢٥
٣	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	١٥/٩	٤٣/١٣
٤	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	١١/١٢	٣٧/٨٩
٥	٩٠	١	١٠	٣	١/١٢	٤٢/٨
٦	٦٠	١	٤٠	٣	٥/٢٤	٣٧/٩
٧	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٣	٨/٨٧	٣٦/٧
٨	٩٠	٤	١٠	٩	١٩/٥٧	٥١/٦٨
٩	٩٠	١	٤٠	٣	٩/١	٥٦/٦١
١٠	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	١٣/١	٣٨/١٤
١١	٧٥	٤	٢٥	٦	١٣/٥١	٣٩/٣٨
١٢	٦٠	١	١٠	٣	١١/٥	٣٦/٦٦
١٣	٦٠	٤	١٠	٩	/٦٥	٣٦/٦٣
١٤	٦٠	٤	٤٠	٦	١٥/٤٦	٤٥/٢٥
١٥	٦٠	٢/٥٠	٢٥	٦	٢٣/٧٥	/٦٢
١٦	٦٠	٤	٤٠	٣	١٥/٢٣	٣١/٢
١٧	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	١٤/٠١	٣١/٤٤
١٨	٩٠	٢/٥٠	٢٥	٦	١٤/٠٨	٣٩/٧
١٩	٧٥	٢/٥٠	٤٠	٦	٢١/٩٩	٤٣/١٦
٢٠	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	٢٤/١٤	٣٨/٤٨
٢١	٦٠	١	٤٠	٩	١٩/٧٨	٤٦/٥١
٢٢	٦٠	٤	١٠	٣	٢٢/٣٢	٤٣/١٦
٢٣	٦٠	٤	١٠	٣	٢٦/٤	٤١/٢٤
٢٤	٩٠	٤	٤٠	٩	٤٦/٧٦	٤٠/٤٥
٢٥	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٩	٢١/٤٧	٦١/٣
٢٦	٧٥	٢/٥٠	١٠	٦	١٦/٥٤	٣٦/٨
٢٧	٩٠	١	١٠	٩	٩/٦٥	٤٠/٧
٢٨	٩٠	٤	٤٠	٣	١٢/٩٨	٣٢/٦
٢٩	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	٨/١١	٣٧/٨
٣٠	٧٥	٢/٥٠	٢٥	٦	١٤/٢٨	٤٠

جدول «۳»: جدول آنالیز واریانس برای درصد پیوندزنی مخلوط مونومرهای مورد مطالعه

منبع	مجموع از منبع	دی اف	معنی‌دار بودن مربع	ارزش -F	ارزش–P
A	۳/٦۰	۱	۳/٦۰	./٦۷	٤۲/۷۰
B	۵/۳۰	۱	۵/۳۰	./۹۸	./۳۳۷٦
C	٤۵٤/۲٦	۱	٤۵٤/۲٦	۸٤/۰٤	./۰۰۰۱
D	٤٤۲/۳۱	۱	٤٤۲/۳۱	۸۱/۸۳	./۰۰۰۱
AB	۱۱۳/۵٤	۱	۱۱۳/۵٤	۲۱/۰۱	./۰۰۰٤
AC	۱۹/۱٤	۱	۱۹/۱٤	۳/۵٤	./۰۷۹٤
AD	۵/۷٦	۱	۵/۷٦	۱/۰۷	./۳۱۸٤
BC	٤۲۲/۷۹	۱	٤۲۲/۷۹	۷۸/۲۲	./۰۰۰۱
BD	٤۲۱/۹٦	۱	٤۲۱/۹٦	۷۸/۰۷	./۰۰۰۱
CD	٤۷۲/۱۸	۱	٤۷۲/۱۸	۸۷/۳٦	./۰۰۰۱
A^2	۳٦/۳٦	۱	۳٦/۳٦	٦/۷۳	./۰۲۰٤
B^2	۲۷/۸۷	۱	۲۷/۸۷	۵/۱٦	./۰۳۸۳
C^2	۱۰/۲۵	۱	۱۰/۲۵	۱/۹۰	./۱۸۸۷
D^2	./۰۲۰	۱	./۲۰	۳/ ۷٤۵	./۹۵۲۰

جدول «٤»: جدول آنالیز واریانس برای درصد همو-کو پلیمر مخلوط مونومرهای مورد مطالعه

منبع	مجموع از منبع	دی اف	معنی‌دار بودن مربع	ارزش– F	ارزش–P
A	۱٦۸/۷۷	۱	۱٦۸/۱۷	۱۳/۷۳	./۰۰۱۵
B	۲۱۷/۷۸	۱	۲۱۷/۷۸	۱۷/۷۱	./۰۰۰۵
C	./۱۵	۱	./۱۵	./۰۱۲	./۹۱۲۷
D	۱۰۵/۸۳	۱	۱۰۵/٦۳	۸/۵۹	./۰۰۸٦
AB	۱۱۷/۹۵	۱	۱۱۷/۹۵	۹/۵۹	./۰۰۵۹
AC	۹/٦۲	۱	۹/٦۲	./۷۸	./۳۸۷۵
AD	./۷۱	۱	./۷۱	./۰۵۸	./۸۱۲۹
BC	./۸۷۲۰	۱	./۸۷۲۰	۷/۰۹	./۰۱۵٤
BD	۱۹۲/۲۸	۱	۱۹۲/۲۸	۱٦/٦٤	./۰۰۰۹
CD	۱۲۵/۱۲	۱	۱۲۵/۱۲	۱۰/۱۸	./۰۰٤۸

با توجّه به نتایج فوق، نرم‌افزار معادلات (۵ و ٦) را به ترتیب برای درصد پیوندزنی و درصد همو-کو پلیمر پیشنهاد نمود:

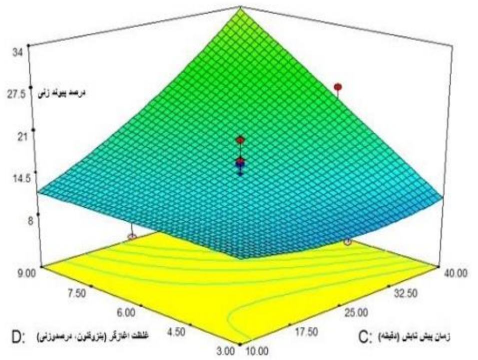
Degree of grafting (%) = +58.27481-2.63825*A+29.81527*B+0.15126*C+1.70849*D-0.11965AB-0.24102BC-1.23401BD+0.13378CD+0.019758A^2-1.41293B^2 (۵)

Degree of homo and co-polymer (%) = +48.94532-0.041657*A-8.99374*B+0.12089*C-3.16614*D+0.12208*AB-3.48604E-003*AC+4.97687E-003*AD-0.10497BC+0.80207*BD+0.066134*CD (٦)

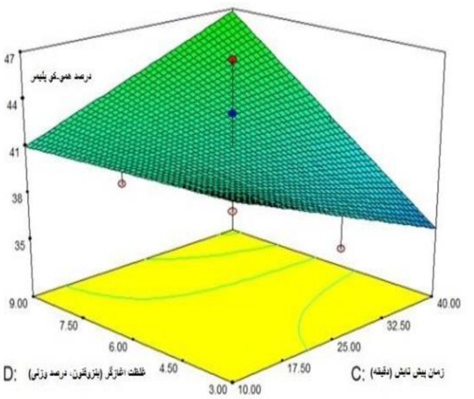
که در آن A، B، C و D به ترتیب عبارت‌اند از دما (°C) و زمان واکنش (h)، زمان پیش‌تابش (min) و غلظت آغازگر (wt %).

شکل‌های (۵ و ٦) به ترتیب درصد پیوندزنی و درصد همو-کو پلیمر به‌صورت تابعی از زمان تابش و غلظت آغازگر (بنزوفنون) در شرایط ثابت برای دو متغیر دیگر (دما و زمان واکنش) را نشان می‌دهند. همان‌طور که از شکل‌های فوق مشاهده می‌شود افزایش زمان تابش و غلظت آغازگر به ترتیب باعث افزایش درصد پیوندزنی و کاهش درصد همو-کو پلیمر می‌گردد. افزایش زمان تابش باعث افزایش مراکز فعّال بر روی سطح الیاف گردیده و پدیده پیوند مابین مونومر و سطح الیاف را تسهیل می‌نماید.

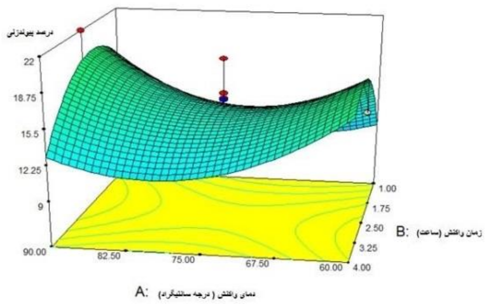
شکل‌های (۷ و ۸) به ترتیب درصد پیوندزنی و درصد همو-کو پلیمر به‌صورت تابعی از دما و زمان واکنش در شرایط ثابت برای دو متغیر دیگر (زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر) را نشان می‌دهند. همان‌طور که از شکل‌های فوق مشاهده می‌شود افزایش زمان واکنش ابتدا باعث افزایش درصد پیوندزنی گردیده و در ادامه باعث کاهش این پارامتر به دلیل پیشی گرفتن واکنش‌های متقابل مونومرها با یکدیگر جهت تولید همو و یا کو-پلیمر می‌گردد. از طرف دیگر افزایش دمای واکنش در ابتدا با شیب زیاد و در ادامه با شیب کم باعث کاهش درصد پیوند زنی گردیده که به دو دلیل تخریب و شکست پیوندهای مابین مونومر و سطح الیاف و همچنین افزایش سرعت همو-کو پلیمریزاسیون مونومر ها است. شکل (۸) همچنین نشان می‌دهد که افزایش دما و زمان واکنش اثر مثبت بر روی تولید همو و کو-پلیمر ها به دلیل تحرک بیشتر مولکول‌های کوچک مونومر نسبت به ماکرو مولکول‌های الیاف و احتمال برخورد بیشتر این مولکول‌ها و انجام واکنش با یکدیگر دارد.



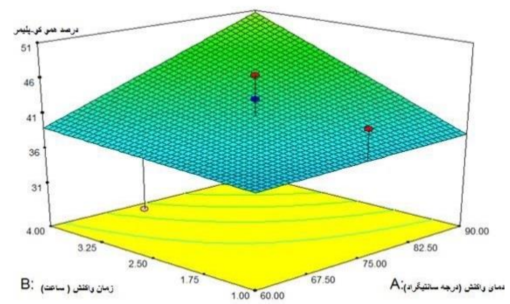
شکل «۵»: درصد پیوندزنی پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار به‌صورت تابعی از زمان تابش و غلظت آغازگر (بنزوفنون) در شرایط ثابت برای دو متغیر دیگر (دما و زمان واکنش)



شکل «٦»: درصد همو-کو پلیمر پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار به‌صورت تابعی از زمان تابش و غلظت آغازگر (بنزوفنون) در شرایط ثابت برای دو متغیر دیگر (دما و زمان واکنش)



شکل «۷»: درصد پیوندزنی پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار به‌صورت تابعی از دما و زمان واکنش در شرایط ثابت برای دو متغیر دیگر (زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر)



شکل «۸»: درصد همو-کو پلیمر پیش‌بینی‌شده توسط نرم‌افزار به‌صورت تابعی از دما و زمان واکنش در شرایط ثابت برای دو متغیر دیگر (زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر)

جهت محاسبه مقادیر بهینه متغیرهای مورد مطالعه از روش تابع تمایل که یکی از پرکاربردترین روش‌های بهینه‌سازی است، استفاده شد.

در این روش در ابتدا هر پاسخ y_i به یک تابع تمایل d_iکه در محدودهٔ زیر متغیر است تبدیل می‌گردد:

$$0 \le d_i \le 1 \qquad (۷)$$

اگر پاسخ y_i حداکثر مقدار خود را داشته باشد، مقدار d_i برابر با ۱ است و اگر پاسخ y_i خارج از محدوده قابل قبول باشد مقدار d_i برابر با ۰ خواهد بود. متغیرها باید طوری انتخاب شوند که تابع تمایل کلی (k) که به‌صورت زیر تعریف می‌شود حداکثر مقدار خود را داشته باشد:

$$k = (d_1 . d_2 . d_3 ... d_m)^{1/m} \qquad (۸)$$

که در معادله (۸)، m تعداد پاسخ‌هاست [51].

مقادیر بهینه متغیرهای مورد مطالعه شامل دمای واکنش، زمان واکنش، زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر جهت تعیین درصد پیوند زنی و درصد همو و کو-پلیمر که با روش تابع تمایل توسط نرم‌افزار محاسبه گردیدند به ترتیب عبارت بودند از ۷۵°C، ۱ ساعت، ۴۰ دقیقه و ۹ درصد وزنی.

مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل پیشنهادی نرم‌افزار با در نظر گرفتن مقادیر بهینه فوق عبارت بودند از درصد پیوندزنی، ۳۸.۵۹ و هوموکوپلیمر ۴۳/۴۲ درصد که با مقادیر تجربی به ترتیب ۳۷.۸۹ و ۴۲.۹۸ درصد تطابق مناسبی داشتند.

نتیجه‌گیری

نرم‌افزار ®Design-expert ابزاری مناسب و قدرتمند جهت آنالیز و تعیین مقادیر بهینه درصد پیوند زنی مخلوط دو مونومر اکریلیک، ۲ - هیدروکسی اتیل متاکریلات و متیل آکریلات بر روی سطح الیاف نایلونی و همچنین تعیین درصد همو و کو-پلیمر مونومر های فوق بود. آنالیز نتایج و بررسی اثر متقابل متغیرهای مورد مطالعه (دمای واکنش، زمان واکنش، زمان پیش‌تابش و غلظت آغازگر) بر روی پارامترهای درصد پیوندزنی و درصد همو و کو-پلیمر توسط نرم‌افزار فوق و به روش سطح پاسخ و طراحی نقاط مرکزی با استفاده از ٤ متغیر و ۲ سطح پاسخ انجام گرفت. نتایج نشان دادند که افزایش زمان تابش و غلظت آغازگر باعث افزایش درصد پیوندزنی به دلیل افزایش مراکز فعّال بر سطح الیاف می‌شوند. به کمک تحلیل جدول آنالیز واریانس و مقدار متغیر p-valuee با بازه اطمینان ۰/۰۵، پارامترهای مهم در مدل به ترتیب اهمّیّت، دمای واکنش، زمان واکنش، زمان پیش‌تابش و

غلظت آغازگر تشخیص داده شدند. همچنین صحت آماری نتایج به‌دست‌آمده به کمک مقادیر متغیرهای آماری مانند ضریب مشخصّه‌سازی (۰/۹٦)، ضریب مشخص‌سازی تنظیم شده (۰/۹۳) و تناسب دقّت (۳۰/۳۰۲) مورد تأیید قرار گرفتند. در شرایط بهینه معرفی‌شده توسط نرم‌افزار (دمای واکنش ۷۵°C، زمان واکنش ۱ ساعت، زمان پیش‌تابش ٤۰ دقیقه و غلظت آغازگر ۹ درصد وزنی، مقادیر پیش‌بینی‌شده توسط مدل پیشنهادی نرم‌افزار عبارت بودند از درصد پیوندزنی، ۳۸/۵۹ و هموکوپلیمر ٤۳/٤۲ در صد که با مقادیر تجربی به ترتیب ۳۷/۸۹ و ٤۲/۹۸ درصد تطابق مناسبی داشتند.

سپاسگزاری

مراحلی از این طرح در آزمایشگاه شیمی پلیمر دانشکدهٔ علوم دانشگاه فردوسی مشهد انجام شده است که بدین‌وسیله مجریان از کلیه دست‌اندرکاران قدردانی می‌نمایند.

واژه‌نامه

ارگانیسم	Organism
بهینه سازی	Optimization
بازه اطمینان	Confidence interval
پیوندزنی	Grafting
پاسخ سطح	Surface response
تحلیل انالیز واریانس	Variance analysis
تناسب دقت	Fit precision
درصد پیوندزنی	Degree of grafting
درصد همو-کوپلیمر	Homo-copolymer %
دمای واکنش	Reaction temperature
زیست رسوب گذاری	Bio-fouling
زیست فیلم	Biofilm
زمان پیش تابش	Pre-irradiation time
سطح الیاف	Fiber surface
ضریب مشخصه سازی	Characteristics coefficient
ضریب مشخصه سازی تنظیم شده	Adjustment coefficient
طراحی نقاط مرکزی	Central point design method
غلظت اغازگر	Initiator concentration
مراکز فعال	Active sites
نرم افزار طراحی ازمایش	Design of experiment software

مراجع

1. Magin, C.M., Cooper, S.P. and Brennan, A.B., "Non-toxic antifouling strategies", *Mater. Today*, Vol. 1, 13(4), pp. 36-44, (2010).
2. Margaillan, M. and Bressy A., "Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings", *Chemical Reviews*, Vol. 11, 112(8), pp. 4347-90, (2012).
3. Finnie. A.A. and Williams, D.N., "Paint and coatings technology for the control of marine fouling", *Biofouling*, Vol. 29(10), pp. 185-206, (2010).
4. Grozea, C.M. and Walker, G.C., "Approaches in designing non-toxic polymer surfaces to deter marine biofouling", *Soft Matter*, Vol. 5(21), pp. 4088-100, (2009).
5. Woods Hole Oceanographic Institution and United States. Navy Dept. Bureau of Ships, Marine fouling and its prevention, (No. 580), United States Naval Institute, (1952).
6. Alzieu, C.L., Sanjuan, J., Deltreil, J.P. and Borel, M., "Tin contamination in Arcachon Bay: effects on

oyster shell anomalies", *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 17(11), pp. 494-498, (1986).
7. Alzieu, C., "Environmental impact of TBT: the French experience", *Science of the Total Environment*, Vol. 258(1), pp. 99-102, (2000).
8. Terlizzi, A., Fraschetti, S., Gianguzza, P., Faimali, M. and Boero, F., "Environmental impact of antifouling technologies: state of the art and perspectives", *Aquatic Conservation: Marine and Freshwater Ecosystems*, Vol. 11(4), pp. 311-317, (2001).
9. Hellio, C., Maréchal, J.P., Da Gama, B.A.P., Pereira, R.C. and Clare, A.S., "Natural marine products with antifouling activities", *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*, pp. 572-622, (2009).
10. Neoh, K.G. and Kang, E.T., "Combating bacterial colonization on metals via polymer coatings: relevance to marine and medical applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 3(8), pp. 2808-2819, (2011).
11. Faure, E., Falentin-Daudré, C., Jérôme, C., Lyskawa, J., Fournier, D., Woisel, P. and Detrembleur, C., "Catechols as versatile platforms in polymer chemistry", *Progress in Polymer Science*, Vol. 38(1), pp. 236-270, (2013).
12. Liu, Y., Tan, T.T.Y., Yuan, S. and Choong, C., "Multifunctional P (PEGMA)–REDV conjugated titanium surfaces for improved endothelial cell selectivity and hemocompatibility", *Journal of Materials Chemistry B*, Vol. 1(2), pp. 157-167, (2013).
13. Yah, W.O., Xu, H., Soejima, H., Ma, W., Lvov, Y. and Takahara, A., "Biomimetic dopamine derivative for selective polymer modification of halloysite nanotube lumen", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 134(29), pp. 12134-12137, (2012).
14. Fan, X., Lin, L., Dalsin, J.L. and Messersmith, P.B., "Biomimetic anchor for surface-initiated polymerization from metal substrates", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127(45), pp. 15843-15847, (2005).
15. Yuan, S., Wan, D., Liang, B., Pehkonen, S.O., Ting, Y.P., Neoh, K.G. and Kang, E.T., "Lysozyme-coupled poly (poly (ethylene glycol) methacrylate)− stainless steel hybrids and their antifouling and antibacterial surfaces", *Langmuir*, Vol. 27(6), pp. 2761-2774, (2011).
16. Xu, L.Q., Jiang, H., Neoh, K.G., Kang, E.T. and Fu, G.D., "Poly (dopamine acrylamide)-co-poly (propargyl acrylamide) -modified titanium surfaces for ‘click’functionalization", *Polymer Chemistry*, Vol. 3(4), pp. 920-927, (2012).
17. Yang, W.J., Cai, T., Neoh, K.G., Kang, E.T., Dickinson, G.H., Teo, S.L.M. and Rittschof, D., "Biomimetic anchors for antifouling and antibacterial polymer brushes on stainless steel", *Langmuir*, Vol. 27(11), pp. 7065-7076, (2011).
18. Chen, A., Peng, H., Blakey, I. and Whittaker, A.K., "Biocidal polymers: a mechanistic overview", *Polymer Reviews*, Vol. 57(2), pp. 276-310, (2017).
19. Krishnan, S., Weinman, C.J. and Ober, C.K., "Advances in polymers for anti-biofouling surfaces", *Journal of Materials Chemistry*, Vol. 18(29), pp. 3405-3413, (2008).
20. Kingshott, P., Thissen, H. and Griesser, H.J., "Effects of cloud-point grafting, chain length, and density of PEG layers on competitive adsorption of ocular proteins", *Biomaterials*, Vol. 23(9), pp. 2043-2056, (2002).
21. Schilp, S., Rosenhahn, A., Pettitt, M.E., Bowen, J., Callow, M.E., Callow, J.A. and Grunze, M., "Physicochemical properties of (ethylene glycol)-containing self-assembled monolayers relevant for protein and algal cell resistance", *Langmuir*, Vol. 25(17), pp. 10077-10082, (2009).
22. Statz, A., Finlay, J., Dalsin, J., Callow, M., Callow, J.A. and Messersmith, P.B., "Algal antifouling and

fouling-release properties of metal surfaces coated with a polymer inspired by marine mussels", *Biofouling*, 22(6), pp. 391-399, (2006).

23. Harder, P., Grunze, M., Dahint, R., Whitesides, G.M. and Laibinis, P.E., "Molecular conformation in oligo (ethylene glycol)-terminated self-assembled monolayers on gold and silver surfaces determines their ability to resist protein adsorption", *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 102(2), pp. 426-436, (1998).
24. Murosaki, T., Ahmed, N. and Gong, J.P., "Antifouling properties of hydrogels", *Science and Technology of Advanced Materials*, Vol. 12(6), pp. 064706, (2012).
25. Lundberg, P., Bruin, A., Klijnstra, J.W., Nystro□m, A.M., Johansson, M., Malkoch, M. and Hult, A., "Poly (ethylene glycol)-Based Thiol-ene Hydrogel Coatings− Curing Chemistry, Aqueous Stability, and Potential Marine Antifouling Applications", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 2(3), pp. 903-912, (2010).
26. Murosaki, T., Noguchi, T., Hashimoto, K., Kakugo, A., Kurokawa, T., Saito, J., Chen, Y.M., Furukawa, H. and Gong, J.P., "Antifouling properties of tough gels against barnacles in a long-term marine environment experiment", *Biofouling*, Vol. 25(7), pp. 657-666, (2009).
27. Jiang, S. and Cao, Z., "Ultralow-fouling, functionalizable, and hydrolyzable zwitterionic materials and their derivatives for biological applications, *Advanced Materials*, Vol. 22(9), pp.920-932, (2010).
28. Chen, S., Zheng, J., Li, L. and Jiang, S., "Strong resistance of phosphorylcholine self-assembled monolayers to protein adsorption: insights into nonfouling properties of zwitterionic materials", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 127(41), pp. 14473-14478, (2005).
29. He, Y., Hower, J., Chen, S., Bernards, M.T., Chang, Y. and Jiang, S., "Molecular simulation studies of protein interactions with zwitterionic phosphorylcholine self-assembled monolayers in the presence of water", *Langmuir*, Vol. 24(18), pp.10358-10364, (2008).
30. Zhang, Z., Finlay, J.A., Wang, L., Gao, Y., Callow, J.A., Callow, M.E. and Jiang, S., "Polysulfobetaine-grafted surfaces as environmentally benign ultralow fouling marine coatings", *Langmuir*, Vol. 25(23), pp. 13516-13521, (2009).
31. Li, Y., Liu, C.M., Yang, J.Y., Gao, Y.H., Li, X.S., Que, G.H. and Lu, J.R., "Anti-biofouling properties of amphiphilic phosphorylcholine polymer films", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 85(2), pp. 125-130, (2011).
32. Aldred, N., Li, G., Gao, Y., Clare, A.S. and Jiang, S., "Modulation of barnacle (Balanus mphitrite Darwin) cyprid settlement behavior by sulfobetaine and carboxybetaine methacrylate polymer coatings", *Biofouling*, Vol. 26(6), pp. 673-683, (2010).
33. Morra, M., "Engineering of biomaterials surfaces by hyaluronan", *Biomacromolecules*, Vol. *6*(3), pp. 1205-1223, (2005).
34. Ederth, T., Ekblad, T., Pettitt, M.E., Conlan, S.L., Du, C.X., Callow, M.E., Callow, J.A., Mutton, R., Clare, A.S., D’Souza, F. and Donnelly, G., "Resistance of galactoside-terminated alkanethiol self-assembled monolayers to marine fouling organisms", *ACS Applied Materials & Interfaces*, Vol. 3(10), pp. 3890-3901, (2011).
35. Cao, X., Pettit, M.E., Conlan, S.L., Wagner, W., Ho, A.D., Clare, A.S., Callow, J.A., Callow, M.E., Grunze, M. and Rosenhahn, A., "Resistance of polysaccharide coatings to proteins, hematopoietic cells, and marine organisms", *Biomacromolecules*, Vol. *10*(4), pp. 907-915, (2009).
36. De Kerchove, A.J. and Elimelech, M., "Calcium and magnesium cations enhance the adhesion of motile and nonmotile Pseudomonas aeruginosa on alginate films", *Langmuir*, Vol. 24(7), pp. 3392-3399, (2008).

37. Lejars, M., Margaillan, A. and Bressy, C., "Fouling release coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings", *Chemical Reviews*, Vol. 112(8), pp. 4347-4390, (2012).
38. Beigbeder, A., Degee, P., Conlan, S.L., Mutton, R.J., Clare, A.S., Pettitt, M.E., Callow, M.E., Callow, J.A. and Dubois, P., "Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings", *Biofouling*, Vol. 24(4), pp. 291-302, (2008).
39. Beigbeder, A., Mincheva, R., Pettitt, M.E., Callow, M.E., Callow, J.A., Claes, M. and Dubois, P., "Marine fouling release silicone/carbon nanotube nanocomposite coatings: on the importance of the nanotube dispersion state", *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 10(5), pp. 2972-2978, (2010).
40. Beigbeder, A., Labruyère, C., Viville, P., Pettitt, M.E., Callow, M.E., Callow, J.A., Bonnaud, L., Lazzaroni, R. and Dubois, P., "Surface and fouling-release properties of silicone/Organomodified Montmorillonite coatings", *Journal of Adhesion Science and Technology*, Vol. 25(14), pp.1689-1700, (2011).
41. Fang, J., Kelarakis, A., Wang, D., Giannelis, E.P., Finlay, J.A., Callow, M.E. and Callow, J.A., "Fouling release nanostructured coatings based on PDMS-polyurea segmented copolymers", *Polymer*, Vol. 51(12), pp. 2636-2642, (2010).
42. Ekin, A., Webster, D.C., Daniels, J.W., Stafslien, S.J., Cassé, F., Callow, J.A. and Callow, M.E., "Synthesis, formulation, and characterization of siloxane–polyurethane coatings for underwater marine applications using combinatorial high-throughput experimentation", *Journal of Coatings Technology and Research*, Vol. 4(4), pp. 435, (2007).
43. Shivapooja, P., Wang, Q., Orihuela, B., Rittschof, D., López, G.P. and Zhao, X., "Bioinspired surfaces with dynamic topography for active control of biofouling", *Advanced Materials*, Vol. *25*(10), pp. 1430-1434, (2013).
44. Huang, J., Koepsel, R.R., Murata, H., Wu, W., Lee, S.B., Kowalewski, T., Russell, A.J. and Matyjaszewski, K., "Nonleaching antibacterial glass surfaces via “grafting onto”: the effect of the number of quaternary ammonium groups on biocidal activity", *Langmuir*, Vol. 24(13), pp. 6785-6795, (2008).
45. Li, P., Poon, Y.F., Li, W., Zhu, H.Y., Yeap, S.H., Cao, Y., Qi, X., Zhou, C., Lamrani, M., Beuerman, R.W. and Kang, E.T., "A polycationic antimicrobial and biocompatible hydrogel with microbe membrane suctioning ability", *Nature Materials*, Vol. 10(2), pp. 149-156, (2011).
46. Petrone, L., Di Fino, A., Aldred, N., Sukkaew, P., Ederth, T., Clare, A.S. and Liedberg, B., "Effects of surface charge and Gibbs surface energy on the settlement behaviour of barnacle cyprids (Balanus amphitrite)", *Biofouling*, Vol. 27(9), pp. 1043-1055, (2011).
47. Saleh, N., Ostad. Movahed, S. Attarbashi, F., "The Study on the anti-biofouling effects of the grafted polyamided fibers by several vinyl chemicals, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 135, pp. 46760-46771, (2018).
48. Bucheñska, J., "Modification of polyamide fibers (PA6) by grafting polyacrylamide (PAM)", *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 58(10), pp. 1901-1911, (1995).
49. Li, H., "Design of Experiments Software, DOE software", *The Chemical Information Network*, July 17, (2003).
50. Hardin, R.H. and Sloane, N.J.A., "A New Approach to the Construction of Optimal Designs", *Journal of Statistical Planning and Inference*, Vol. 37, pp. 339-369, (1993).
51. Montgomery, D.C. and Runger, G.C., "*Applied statistics and probability for engineers*", John Wiley &

Sons, (2010).

52. Asadi, N. and Zilouei, H., "Optimization of organosolv pretreatment of rice straw for enhanced biohydrogen production using Enterobacter aerogenes", *Bioresource Technology*, Vol. 227, pp. 335-344, (2017).
53. Gheshlaghi. R.E., Scharer, J.M., Moo-Young, M. and Douglas, PL., "Application of statistical design for the optimization of amino acid separation by reverse-phase HPLC", *Analytical Biochemistry*, Vol. 383(1), pp. 93-102, (2008).